

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/032420 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 8/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03323

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. September 2002 (07.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 48 141.1 28. September 2001 (28.09.2001) DE  
102 36 731.0 9. August 2002 (09.08.2002) DE

Aachen (DE). **BUCHKREMER, Hans, Peter** [DE/DE];  
Im Mühlenkamp 31, 52525 Heinsberg (DE). **STEIN-  
BRECH, Rolf** [DE/DE]; Ahornweg 15, 52428 Jülich  
(DE). **STÖVER, Detlev** [DE/DE]; Taubenforst 9, 52382  
Niederzier (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM  
JÜLICH GMBH**; Fachbereich Patente, 52425 Jülich  
(DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AU, JP, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**  
[DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Straße, 52425 Jülich (DE).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAM, Martin**  
[DE/DE]; Meyburginsel 31, 52428 Jülich (DE). **RECK-  
ERS, Stephan** [DE/DE]; Achterstrasse 25/27, 52062

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** HIGH-TEMPERATURE RESISTANT SEAL

(54) **Bezeichnung:** HOCHTEMPERATURBESTÄNDIGE DICHTUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a high-temperature resistant seal, particularly a seal for use in a high-temperature fuel cell. The inventive seal comprises a structured metallic layer having at least one area on whose surface a filler is placed. The filler is comprised, in particular, of clay minerals or ceramic materials. The seal thus advantageously combines the sealing properties of a metallic layer, for example, of an undulated metal foil with the elastic properties of the filler. The seal is particularly suited for use at high temperatures and thus, for example, in high-temperature fuel cells.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf eine hochtemperaturbeständige Dichtung, insbesondere eine Dichtung für den Einsatz in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Die erfindungsgemäße Dichtung umfasst eine strukturierte metallische Schicht mit wenigstens einem Bereich, auf dessen Oberfläche ein Füllstoff angeordnet ist. Der Füllstoff besteht insbesondere aus Tonmineralien oder keramischen Materialien. Die Dichtung kombiniert auf diese Weise vorteilhaft die dichtenden Eigenschaften einer metallischen Schicht, beispielsweise einer wellenförmigen Metallfolie, mit den elastischen Eigenschaften des Füllstoffs. Die Dichtung ist insbesondere für den Einsatz bei hohen Temperaturen, so beispielsweise in Hochtemperatur- Brennstoffzellen geeignet.



WO 03/032420 A2

## Beschreibung

### Hochtemperaturbeständige Dichtung

---

Die Erfindung bezieht sich auf eine hochtemperaturbeständige Dichtung, insbesondere eine Dichtung für den Einsatz in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

#### 5      Stand der Technik

Hochtemperaturbeständige Bauelemente weisen häufig unterschiedliche Einzelkomponenten mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf. Diese führen bei der Abdichtung zwischen den Einzelkomponenten, unabhängig  
10      ob elektrisch leitend oder isolierend, insbesondere bei einer thermozyklischen Betriebsweise zu großen Problemen in Form von Spannungen oder auch Rissen. Zu solchen hochtemperaturbeständigen Bauelementen zählen Bauteile für Gasturbinen oder auch Hochtemperatur-Brennstoff-  
15      zellen.

Eine Art der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist die Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Festelektrolyt (Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)), deren Betriebstemperatur  
20      bis zu 1000 °C betragen kann. An der Kathode einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Oxidationsmittels Sauerstoffionen. Die Sauerstoffionen diffundieren durch den Elektrolyten und rekombinieren auf der Anodenseite mit dem vom Brennstoff stammenden Wasserstoff zu Wasser. Mit der Rekombination werden Elektronen freigesetzt und über diesen  
25      elektrischen Strom elektrische Energie aus der Brennstoffzelle erzeugt.

Mehrere Brennstoffzellen werden in der Regel zur Erzielung großer elektrischer Leistungen durch verbindende Elemente, auch Interkonnektoren oder bipolare Platten genannt, elektrisch und mechanisch miteinander verbunden. Mittels bipolarer Platten entstehen übereinander gestapelte, elektrisch in Serie geschaltete Brennstoffzellen. Diese Anordnung wird Brennstoffzellenstapel genannt. Die Brennstoffzellenstapel bestehen aus den Interkonnektoren und den Elektroden-Elektrolyt-Einheiten.

Nachteilig können bei Brennstoffzellen und Brennstoffzellenstapeln, oder auch bei hochtemperaturbeständigen Bauteilen ganz allgemein, folgende Probleme auftreten: Bei zyklischer Temperaturbelastung treten regelmäßig Wärmespannungen, verbunden mit Relativbewegungen der Einzelkomponenten zueinander, auf. Diese basieren auf dem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhalten, bzw. den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien.

Zur Abdichtung einzelner Komponenten, insbesondere bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen, werden im Stand der Technik unter anderem Glaslote mit geringer Elastizität eingesetzt. Dabei besteht durch auftretende Wärmespannungen die Gefahr der Rißbildung und des Haftungsverlusts. Weiterhin besteht gemäß dem Stand der Technik noch keine ausreichende Kompatibilität zwischen den vergleichsweise hohen Ausdehnungskoeffizienten z. B. einer metallischen bipolaren Platte und den derzeit bekannten Elektroden-, bzw. Elektrolytmaterialien, deren Ausdehnungskoeffizienten vergleichsweise geringer sind. Dadurch können nachteilig Wärmespannungen zwischen

Elektroden und Interkonnektoren auftreten, die zu einer mechanischen Schädigung innerhalb der Brennstoffzelle führen können.

5 Diese Problematik betrifft aber auch die in Brennstoffzellen häufig eingesetzten Glaslote, die die Dichtigkeit der Brennstoffzellen innerhalb eines Stapels gewährleisten sollen.

#### 10 Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine hochtemperaturbeständige Dichtung bereit zu stellen, die zwischen Komponenten mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine langzeitstabile Dichtung ermöglicht  
15 und optional auch eine elektrische Kontaktierung zwischen den Komponenten erlaubt.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Dichtung mit der Gesamtheit der Merkmale des ersten Anspruchs. Weitere  
20 vorteilhafte Ausgestaltungen der Dichtung ergeben sich aus den darauf rückbezogenen Ansprüchen.

#### Gegenstand der Erfindung

25 Die Dichtung gemäß Anspruch 1 umfaßt eine strukturierte metallische Schicht mit wenigstens einem Bereich, auf dessen Oberfläche ein Füllstoff angeordnet ist.

Die metallische strukturierte Schicht bildet das tragende Gerüst dieser Dichtung und kann beispielsweise  
30 aus einer geprägten oder gestanzten Metallfolie oder auch aus geprägten Metallstrukturen, insbesondere Hohlprofilen, bestehen. Als Werkstoffe für diese metalli-

sche Schicht können hochtemperaturbeständige, d. h. hochwarmfeste metallische Legierungen wie beispielsweise Eisen-Chromlegierungen, Nickel-Basislegierungen oder auch Kobalt-Basislegierungen eingesetzt werden. Insbesondere sind Legierungen geeignet, die durch ihren Aluminiumgehalt korrosionsgeschützt sind, d. h. bei hohen Temperaturen zur Ausbildung einer dünnen, dichten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidschicht führen. Bei ausreichender Dicke der gebildeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht wirkt diese elektrisch isolierend. Insgesamt werden bevorzugt austenitische Werkstoffe als metallische Schicht eingesetzt, da sie über eine ausreichend hohe Kriechbeständigkeit verfügen. Das elastische Verhalten dieser metallischen Schicht wird dabei insbesondere durch die Profilgeometrie der Schicht (Flankenwinkel, Radius, Anzahl der Wellen, Dichtprofile), die Materialien der abzudichtenden Bauteile und deren Wärmebehandlungszustand bestimmt.

Weiterhin weist die metallische Schicht der erfindungsgemäßen Dichtung wenigstens einen Bereich auf, auf dem ein Füllstoff angeordnet ist. Als Füllstoff kommen insbesondere Tonmineralien oder auch keramische Pulver zum Einsatz. Die Tonmineralien weisen aufgrund ihrer plättchenartigen Struktur bei Druckbelastung eine elastische Rückfederung auf. Geeignete Tonmineralien sind insbesondere Glimmer. Oft schimmern und glänzen diese Blättchen silbrig oder golden, weshalb sie schon oft mit wertvollen Mineralen verwechselt wurden. Glimmer dient unter anderem als Isoliermaterial. Diese Eigenschaft ist hier vorteilhaft, weil der Füllstoff dadurch zusätzlich die elektrische Isolierung übernehmen kann. Seine Verwitterungsprodukte finden sich im Ton und sind

für die Keramikherstellung wichtig. Geeignete, nicht-leitende keramische Füllstoffe sind Oxidkeramiken auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  sowie deren Kombination in Verbundwerkstoffen.

5

Der Füllstoff weist unterhalb von 1000 °C vorteilhaft elastisches Hochtemperaturverhalten auf. Darunter ist zu verstehen, dass der Füllstoff auch bei Einsatztemperaturen seine thermomechanischen Eigenschaften über längere Zeit nicht verändert. Typischerweise werden Hochtemperatur-Brennstoffzellen bei Betriebstemperaturen von 700 bis 800 °C betrieben. Die erfindungsgemäße Dichtung erfüllt regelmäßig darüber hinaus ihre Funktion bei geeigneter Belastung auch bei thermischer Zyklisierung in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 1000 °C.

10

15

20

25

Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Dichtung sehen Füllstoffe sowohl nur auf einer, als auch auf beiden Seiten der strukturierten metallischen Schicht vor. Je nach Menge des aufgetragenen Füllstoffs ändert sich dadurch die Steifigkeit der metallischen Schicht, bzw. der Folie, und damit der gesamten Dichtung. Eine beidseitige Anordnung mit Füllstoff führt dabei regelmäßig zu einer steiferen Dichtung.

30

Bei einer Profilgeometrie der metallischen Schicht in Form eines Wellenprofils, ist der Füllstoff vorteilhaft in den Wellentälern angeordnet. Auf diese Weise kombiniert sich die Dichtungswirkung der metallischen Schicht mit einer verbesserten Elastizität durch den eingefügten Füllstoff in besonderer Weise.

Der Füllstoff selbst ist in der Regel nicht leitend ausgebildet. Bei einer Dichtung mit einer gleichzeitigen elektrischen Kontaktierung ist deshalb darauf zu achten, daß der Füllstoff nicht zwischen der metallischen Schicht und dem abzudichtende Bauteil angeordnet wird, da es sonst zu einer Isolierung der abzudichtenden Bauteile kommt.

Eine weitere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Dichtung sieht ein Hohlprofil als metallische Schicht vor, in dessen Hohlraum der Füllstoff angeordnet ist.

#### Spezieller Beschreibungsteil

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1: Ausführungsbeispiel der Dichtung mit einer wellenförmig geprägten Metallfolie und beidseitig angeordnetem Füllstoff.

Fig. 2: Ausführungsbeispiel der Dichtung mit einer wellenförmig geprägten Metallfolie und einseitig angeordnetem Füllstoff.

Fig. 3a: Ausführungsbeispiel der Dichtung mit zwei metallischen Schichten, die ein Hohlprofil bilden, und darin angeordnetem Füllstoff

Fig. 4: Ausführungsbeispiel der Dichtung mit zwei metallischen Schichten, die ein Hohlprofil bilden, und darin angeordnetem Füllstoff

In der Figur 1 ist eine erfindungsgemäße Ausführungsform der Dichtung mit einer wellenförmig geprägten Me-

tallfolie 1 und beidseitig angeordnetem Füllstoff 2 zu sehen. Die thermomechanischen Eigenschaften dieser Dichtung werden beeinflußt durch die Höhe der Dichtung, der Anzahl der Wellen sowie der Neigung der Flanken.

5 Dabei ist für eine Abdichtung zwischen zwei Bauteilen 3 wenigstens eine Welle mit zwei Kontaktlinien (Wellentäler) an dem ersten Bauteil und einer Kontaktlinie (Wellenberg) an dem zweiten Bauteil notwendig. Je höher die Anzahl an Kontaktlinien, desto besser die Abdichtung.

10 Andererseits wird durch eine große Zahl an Kontaktlinien und durch steilere Flanken in einer Welle die Elastizität der Dichtung regelmäßig verringert. Ein Fachmann wird daher für ein vorgegebenes Problem eine geeignete Auswahl der Profilgeometrieparameter auswählen.

15

Die Figur 2 zeigt eine ähnliche Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dichtung. Im Vergleich zur Figur 1 weist diese jedoch nur auf einer Seite der metallischen

20 Schicht den aufgetragenen Füllstoff auf. Dadurch kann die Steifigkeit der Dichtung verringert, und die Elastizität dadurch vorteilhaft erhöht werden. Sofern die metallische Schicht der Dichtung eine genügend dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ausbildet, kann gleichzeitig eine elektrische Isolierung der abzudichtenden Bauteile erzielt

25 werden. Dies ist insbesondere bei einem Einsatz der Dichtung in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle regelmäßig der Fall. Bei einer geeigneten Werkstoffauswahl für die metallische Schicht kann jedoch auch eine

30 elektrische Leitung über die Dichtung bewirkt werden.



Weitere Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Dichtung sind in den Figuren 3 und 4 wiedergegeben. Diese bestehen jeweils aus zwei strukturierten metallischen Schichten, die eine Art Hohlkörper (Hohlprofil) ergeben, in dem sich das Füllmaterial befindet. Auch diese Ausführungsform weist eine vorteilhafte Höhe von ca. 1 mm bei einer Profilgeometrie des quadratischen Hohlkörpers von ebenso ca. 1 mm auf. Je nach geometrischer Anordnung ergeben sich dabei Dichtungen, die mit den abzudichtenden Bauteilen eine Kontaktlinie (Fig. 3) oder eine Kontaktfläche (Fig. 4) bilden. Je nach Anforderung an die Dichtung, bzw. deren Einsatz, kann eine Anordnung mit einer Kontaktlinie vorteilhaft eine verbesserte Dichtwirkung aufweisen, während eine Anordnung mit einer Kontaktfläche den Vorteil der sehr einfachen Herstellung aufweist.

#### Ausführungsbeispiele:

Wellenprofil aus einer geprägte Metallfolie aus einer austenitischen Nickelbasis-Legierung,  
Werkstoff Nr. 2.4633, 2.4668 und 2.4665,  
Foliendicke: 0,030 bis 0,6 mm, bevorzugt 0,1 bis 0,2 mm,  
Flankenwinkel: 20 bis 50°, bevorzugt 30°,  
Profilhöhe: 0,5 bis 5 mm, bevorzugt 1 mm,  
Anzahl der Wellenprofile: 1 bis 4, bevorzugt 2.

Hohlprofil aus einer geprägten Metallfolie aus einer austenitischen Nickelbasis-Legierung,  
Werkstoff Nr. 2.4633, 2.4668 und 2.4665,  
Foliendicke: 0,030 bis 0,6 mm, bevorzugt 0,1 bis 0,2 mm,

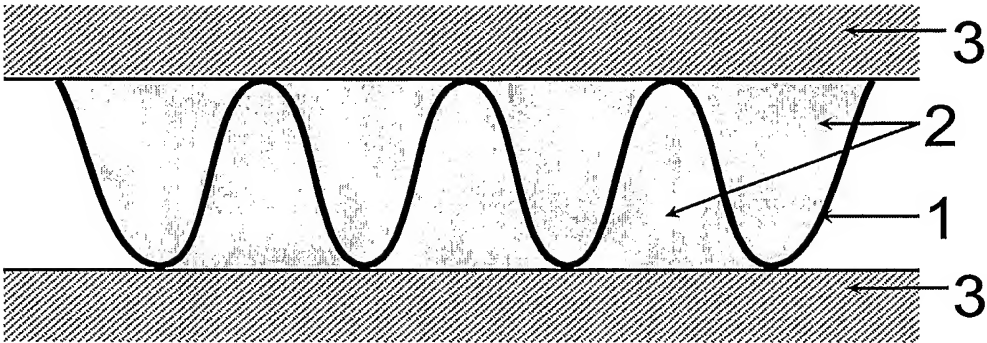
Flankenwinkel: 30 bis 50°, bevorzugt 45°,  
Profilhöhe: 0,5 bis 5 mm, bevorzugt 1 mm,  
Anzahl der Wellenprofile: 1 bis 2, bevorzugt 1.

Patentansprüche

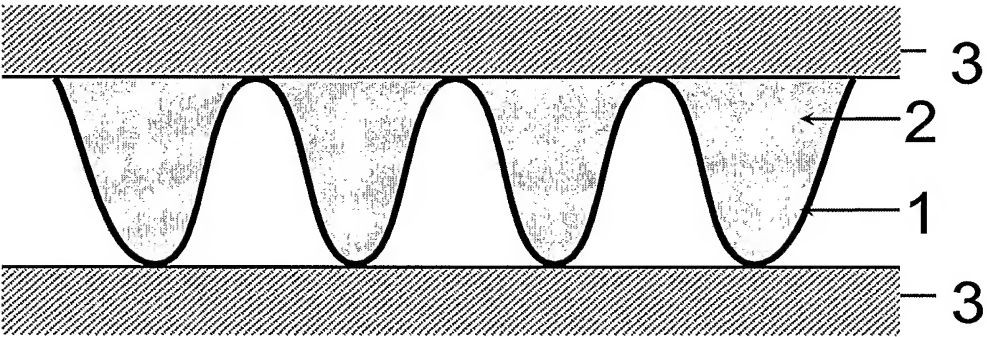
---

1. Hochtemperaturbeständige Dichtung aus einer strukturierten metallischen Schicht (1) mit wenigstens einem Bereich auf der Oberfläche der Schicht, auf dem ein Füllstoff (2) angeordnet ist.
- 5
2. Hochtemperaturbeständige Dichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die strukturierte metallische Schicht (1) ein Wellen- oder Hohlprofil aufweist.
- 10
3. Hochtemperaturbeständige Dichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Füllstoff (2) aus Tonmineral oder einem keramischen Material.
- 15
4. Hochtemperaturbeständige Dichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit Glimmer als Füllstoff (2).
- 20
5. Hochtemperaturbeständige Dichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Füllstoff (2) einseitig in den Wellentälern der metallischen Schicht (1) angeordnet ist.
- 25
6. Hochtemperaturbeständige Dichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Füllstoff (2) beidseitig in den jeweiligen Wellentälern der metallischen Schicht (1) angeordnet ist.

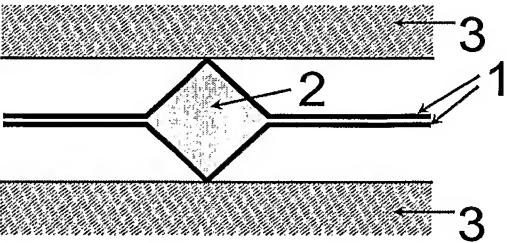
- 5        7. Hochtemperaturbeständige Dichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die erste metallische Schicht zusammen mit einer weiteren metallischen Schicht ein Hohlprofil bildet, in dem der Füllstoff (2) angeordnet ist.
- 10       8. Vorrichtung umfassend zwei Bauteile und einer dazwischen angeordneten Dichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 15       9. Vorrichtung nach vorhergehendem Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kontakt zwischen wenigstens einem Bauteil und der Dichtung über wenigstens eine Kontaktlinie erfolgt.
- 20       10. Vorrichtung nach vorhergehendem Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kontakt zwischen wenigstens einem Bauteil und der Dichtung über eine Kontaktfläche erfolgt.
- 25       11. Brennstoffzelle mit einer Vorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 8 bis 10.
- 30       12. Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel mit einer Vorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 8 bis 10.
13. Hochtemperatur-Wärmeaustauscher mit einer Vorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 8 bis 10.



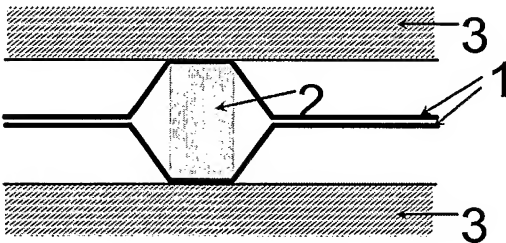
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4